

**BEST AVAILABLE COPY**

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 04-025520  
(43)Date of publication of application : 29.01.1992

---

(51)Int.Cl. C08F291/00

---

(21)Application number : 02-130761 (71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD  
(22)Date of filing : 21.05.1990 (72)Inventor : MURATA KAZUHIKO  
SHIMIZU SHIZUO  
KIOKA MAMORU

---

**(54) PRODUCTION OF THERMOPLASTIC ELASTOMER**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain in good efficiency a thermoplastic elastomer which has excellent elasticity, even at a low rubber content, and high strengths by dynamically heat-treating polymer particles each comprising a crystalline olefin polymer part and an amorphous olefin polymer part, a flexible polymer and a crosslinking agent.

**CONSTITUTION:** A thermoplastic elastomer is produced by dynamically heat-treating polymer particles each comprising a crystalline olefin polymer part and an amorphous olefin polymer part and having a means particle diameter of 10µm or above and an apparent bulk density of 0.2g/ml or above, a flexible polymer (e.g. ethylene/α-olefin copolymer rubber or a hydrogenated styrene/conjugated diene block copolymer) and a crosslinking agent (e.g. organic peroxide). According to the above process, a thermoplastic elastomer which has excellent moldability and can give a molding which has excellent elasticity, even at a low rubber content, high strengths, uniformity and excellent impact strengths, tensile strength, toughness, heat resistance, low-temperature flexibility, surface smoothness, surface gloss, coatability, etc., can be obtained at a low cost.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯日本国特許庁(JP) ⑮特許出願公開  
⑰公開特許公報(A) 平4-25520

⑯Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 08 F 291/00

識別記号 M R B  
庁内整理番号 7142-4 J

⑮公開 平成4年(1992)1月29日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全25頁)

⑯発明の名称 燃可塑性エラストマーの製造方法

⑰特 願 平2-130761  
⑰出 願 平2(1990)5月21日

⑰発明者 村田 和彦 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社  
内  
⑰発明者 清水 静雄 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社  
内  
⑰発明者 木岡 譲 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工  
業株式会社内  
⑰出願人 三井石油化学工業株式  
会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
⑰代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

明細書

1. 発明の名称

熱可塑性エラストマーの製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 結晶性オレフィン重合体部と、非晶性オレ  
フィン重合体部とからなり、平均粒子径が1.0  
 $\mu m$ 以上であり、見掛け嵩密度が0.2g/ $cm^3$ 以  
上である重合体粒子と、

軟質ポリマーと、

架橋剤とを、

動的に熱処理することを特徴とする熱可塑性エラ  
ストマーの製造方法。

2) 結晶性オレフィン重合体部と、非晶性オレ  
フィン重合体部とからなり、平均粒子径が1.0  
 $\mu m$ 以上であり、見掛け嵩密度が0.2g/ $cm^3$ 以  
上である重合体粒子と、

軟質ポリマーと、

架橋剤とを、

架橋助剤および/または鉱物油系軟化剤の存在

下で、動的に熱処理することを特徴とする熱可塑  
性エラストマーの製造方法。

3) 前記重合体粒子が、結晶性オレフィン重合体  
部80~20重量部と、非晶性オレフィン重合体  
部20~80重量部とからなることを特徴とする  
請求項第1項または第2項に記載の熱可塑性エラ  
ストマーの製造方法。

4) 前記軟質ポリマーが、エチレン- $\alpha$ -オレ  
フィン共重合体ゴム、プロピレン・炭素数4以上  
の $\alpha$ -オレフィン系共重合体ゴム、またはステレ  
ン-共役ジエンブロック共重合体の水素添加物  
であることを特徴とする請求項第1項~第3項のい  
ずれかに記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、熱可塑性エラストマーの製造方法に  
関し、さらに詳しくは、少ないゴム含量であって  
も優れた弾性を有し、かつ高強度を有する熱可塑  
性エラストマーを効率よく得ることができるよう  
な熱可塑性エラストマーの製造方法に関する。ま

た本発明は、成形性、耐熱性、引張強度、耐候性、柔軟性、弾性、低温での耐衝撃性に優れるとともに、表面平滑性、表面光沢および塗装性に優れた熱可塑性エラストマーの製造方法に関する。

#### 発明の技術的背景

バンパー部品などの自動車用部品として、從来から熱可塑性エラストマーが広く用いられている。この熱可塑性エラストマーは、熱可塑性と弾性との両者の特性を有しており、射出成形、押出成形などによって、耐熱性、引張特性、耐候性、柔軟性、弾性に優れた成形品に成形することができる。

たとえば特公昭53-34210号公報には、60～80重量部のモノオレフィン共重合体ゴムと、40～20重量部のポリオレフィンプラスチックとを、動的に部分硬化させた熱可塑性エラストマーが開示されている。また特公昭53-21021号公報には、(1) エチレン-プロピレン-非共役ポリエン共重合体ゴムからなり、ゲル含量が30～90重量%である部分架橋共重合体ゴムと、(2) ポリオレフィン樹脂とからなる熱可塑性エラスト

マーが開示されている。さらに、特公昭55-18448号公報には、エチレン-プロピレン共重合体ゴムと、ポリオレフィン樹脂とを動的に部分的または完全に架橋させた熱可塑性エラストマーが開示されている。

ところで、特開昭58-187412号公報には、プロピレン単独重合体ブロック、およびプロピレンとエチレンまたはC<sub>4</sub>～C<sub>12</sub>のα-オレフィンとの二元ランダム共重合体ブロックより選ばれるプロピレン含量100～60重量%のブロック[A]の一つまたは二つ以上を50～70重量部と、エチレン含量が30～85重量%のエチレンとプロピレンとの二元ランダム共重合体ブロック[B]の一つまたは二つ以上を30～50重量部含むオレフィン系ブロック共重合体より誘導され、特定の熱キシレン不溶性成分の含有量と特定の流動性とを有することを特徴とする架橋されたブロック共重合体が開示されている。

また特開昭63-165414号公報、特開昭63-165115号公報、特開昭63-161516号公報および

米国特許第4,154,306号明細書には、特定のチターグラー触媒を用いて製造されたプロピレン単独重合体ブロック[A]と、プロピレン・エチレン二元ランダム共重合体ブロック[B]と、プロピレン・エチレン二元ランダム共重合体ブロック[C]とからなるオレフィン系ブロック共重合体を、有機過酸化物、ジビニル化合物および抗酸化剤とともに230℃以下の温度で混練架橋することを特徴とする架橋されたオレフィン系ブロック共重合体の製造方法が開示されている。

さらにまた特開昭48-21733号公報には、エチレンを主体として他のα-オレフィン70重量%以下を含む共重合体部分3～30重量%と、主としてプロピレンからなる重合体部分97～70重量%とからなるブロック共重合体に有機過酸化物を混合し、180～270℃で熱処理することを特徴とするブロック共重合体の加工性改良方法が開示されている。

また、特開昭57-31953号公報には、(A) モノオレフィン共重合体ゴム40～90重量部と、(B)

結晶性ポリプロピレンおよび/または結晶性エチレン・プロピレンブロック共重合体60～10重量部を混練り機中で予め十分にブレンドした後、上記結晶性樹脂(B)の融解状態下に、上記モノオレフィン共重合体ゴム(A)が部分的に硬化する程度の架橋剤を添加し、更に混練りを続けて架橋剤を作用させることを特徴とする優れたゴム弹性を有する熱可塑性エラストマーの製造方法が開示されている。

本発明者らは、品質に優れた熱可塑性エラストマーを経済的に製造すべく検討したところ、特定の形態を有する重合体粒子と、特定の軟質ポリマーを用いると、少ないゴム含量であっても優れた弾性を有し、しかも強度に優れ、その上成形品に成形した場合に外観特に塗装した後の外観に優れ、さらに表面光沢に優れた成形品を提供し得る、成形性に優れた熱可塑性エラストマーが得られることを見出して、本発明を完成するに至った。

#### 発明の目的

本発明は、少ないゴム含量であっても優れた彈

性を有し、かつ強度に優れ、しかも均一であって引張強度などの強度物性、耐熱性、耐候性、柔軟性、弹性、表面平滑性、塗装性、表面光沢および経済性などに優れた成形品を与えるような、成形性に優れた熱可塑性エラストマーの製造方法を提供することを目的としている。

#### 発明の概要

本発明に係る熱可塑性エラストマーの第1の製造方法は、

結晶性オレフィン重合体部と、非晶性オレフィン重合体部とからなり、平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、見掛け高密度が $0.2\text{ g/cm}^3$ 以上である重合体粒子と、

軟質ポリマーと、

架橋剤とを、

動的に熱処理することを特徴としている。

本発明に係る熱可塑性エラストマーの第2の製造方法は、

結晶性オレフィン重合体部と、非晶性オレフィン重合体部とからなり、平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以

上であり、見掛け高密度が $0.2\text{ g/cm}^3$ 以上である重合体粒子と、

軟質ポリマーと、

架橋剤とを、

架橋助剤および／または鉛物油系軟化剤の存在下で、動的に熱処理することを特徴としている。

#### 発明の具体的説明

以下、本発明に係る熱可塑性エラストマーの製造方法について具体的に説明する。

本発明では、結晶性オレフィン重合体部と非晶性オレフィン重合体部とからなる重合体粒子を用いている。

本発明で用いられる重合体粒子の平均粒子径は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $10\sim 8000\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $100\sim 4000\text{ }\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $300\sim 3000\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内にある。また、本発明で用いられる重合体粒子の粒度分布を表示する幾何標準偏差は、通常 $1.0\sim 3.0$ 、好ましくは $1.0\sim 2.0$ 、より好ましくは $1.0\sim 1.5$ 、特に好ましくは $1.0\sim 1.3$

の範囲内にある。また、本発明で使用される重合体粒子の自然落下による見掛け高密度は、 $0.2\text{ g/cm}^3$ 以上、好ましくは $0.2\sim 0.7\text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.3\sim 0.7\text{ g/cm}^3$ 、特に好ましくは $0.35\sim 0.60\text{ g/cm}^3$ の範囲内にある。

さらに本発明で用いられる重合体粒子は、 $150$ メッシュのふるいを通過する粒子が、好ましくは $30$ 重量%以下、より好ましくは $10$ 重量%以下特に好ましくは $2$ 重量%以下である。またこのような重合体粒子は、下記のようにして定義される落下秒数が $5\sim 25$ 秒好ましくは $5\sim 20$ 秒特に好ましくは $5\sim 15$ 秒である。

なお上記のような重合体粒子の平均粒子径、見掛け高密度、落下秒数は、下記のようにして測定される。

平均粒子径：重合体粒子 $300\text{ g}$ を直径 $200$ mm、深さ $45$ mmの日本理化学器械製ステンレスフルイ（目開きが $7$ 、 $10$ 、 $14$ 、 $20$ 、 $42$ 、 $80$ 、 $150$ メッシュの $7$

種のフルイをこの順に上から重ね最下段に受け皿をさらに重ねたもの）の最上段に加え、ふたをした後、IIDA SIEVE SHAKER（イイダ製作所）にセットし、 $20$ 分間振とうさせた。 $20$ 分間振とうさせた後、各フルイ上のポリマー重量を測定し、測定値を対数確立紙にプロットした。該プロットを曲線で結び、この曲線をベースに積算重量 $50$ 重量%における粒子径( $D_{50}$ )を求め、この値を平均粒子径とした。

一方幾何標準偏差についても、同様に、小さな粒径から積算して $16$ 重量%の粒子径( $D_{16}$ )と上記 $D_{50}$ の値から求めた。  
(幾何標準偏差 =  $D_{50}/D_{16}$ )

見掛け高密度： $IIS K 6721-1977$ に準拠して測定した。（ただし使用した漏斗の入口内径は $92.9$ mmであり、出口内径は $9.5$ mmであった。）

落下秒数：高密度を測定する装置をそのまま用

い、試料を受器に落とし、受器から盛り上がった試料をガラス棒ですり落とすことによって100mlの容器に収った試料を再度ダンパーを差し込んだ漏斗に移した後、ダンパーを引き、試料が漏斗下部より全量落下するのに要する時間(秒)を落下秒数とした。

ただし、落下秒数の測定に際しては、その試料の平均粒子径の1.5~1.6倍以上の粒子をふるいによって除去した重合体粒子を用いた。

また落下秒数の測定に際しては、受器をパウダーテスター(ホソカワミクロ製 Type PT-D, SER. No. 71190)の振動台にセットし、振動板の振巾が1mmになるようにレオスタッフの電圧を調整し、振動させながら上記重合体粒子を落下させた。

本発明で用いられる重合体粒子は、上記のように結晶性オレフィン重合体部と、非晶性オレフィン重合体部とからなり、多くの場合いわゆる海島構造をとっており、非晶性オレフィン重合体部は、重合体粒子において島部を形成している。そして、

な特性を有する粒子を使用することが好ましく、このような特性を有する粒子の製造法については特に限定はないが、以下に記載するような方法を採用して製造することが好ましく、この方法を採用することにより得られる重合体粒子は、その灰分中に遷移金属分が通常100ppm以下、好ましくは10ppm以下、特に好ましくは5ppm以下、ハロゲン分が通常300ppm以下、好ましくは100ppm以下、特に好ましくは50ppm以下の割合で含有されている。

なお、本発明において重合体という場合には、重合体は、単独重合体および共重合体の両者を含む概念で用いられる。

上記のような特性を有する重合体粒子は、例えば炭素数が2~20のα-オレフィンを重合あるいは共重合することにより得られる。

このようなα-オレフィンの例としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ベンテン-1、2-メチルブテン-1、3-メチルブテン-1、ヘキセン-1、3-メチルベンテン-1、4-メチルベンテン-1、3,3-

この非晶性オレフィン重合体部(場合によって一部の結晶性オレフィン重合体部を含む)からなる島部の平均粒径は、0.5μm以下好ましくは0.1μm以下さらに好ましくは0.00001~0.05μmであることが望ましい。なお、島部と海部が判別つかない相溶構造をとる場合もある。

なお重合体粒子における非晶性オレフィン重合体部からなる島部の平均粒径は、下記のようにして測定される。

重合体粒子をウルトラミクロトームを用い、500~1000Åの厚みに-140℃で薄切する。次いで0.5%のRuO<sub>4</sub>の水溶液200mlを入れた約1Lの密閉容器内の気相部に、該薄切試料を30分間置き、試料中の非晶性オレフィン重合体部を染色する。次いで該染色試料をカーボンで補強した後、透過型顕微鏡によって観察し、少なくとも50個の粒子について島部の粒径を求め、その平均値を島部の平均粒子径とする。

本発明で用いられる重合体粒子は、上記のよう

ジメチルブテン-1、ヘブテン-1、メチルヘキセン-1、ジメチルベンテン-1、トリメチルブテン-1、エチルベンテン-1、オクテン-1、メチルベンテン-1、ジメチルヘキセン-1、トリメチルベンテン-1、エチルヘキセン-1、メチルエチルベンテン-1、ジエチルブテン-1、プロピルベンテン-1、デセン-1、メチルノネン-1、ジメチルオクテン-1、トリメチルヘブテン-1、エチルオクテン-1、メチルエチルヘブテン-1、ジエチルヘキセン-1、ドデセン-1およびヘキサドデセン-1等のα-オレフィンを挙げることができる。

これらの中でも炭素数が2~8のα-オレフィンを単独あるいは組み合わせて使用することが好ましい。

本発明においては、上記のα-オレフィンから誘導される繰返し単位を通常50モル%以上、好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上特に好ましくは100モル%含んでいる重合体粒子が用いられる。

本発明において、上記のα-オレフィン以外に

使用することができる他の化合物としては、例えば鎖状ポリエン化合物および環状ポリエン化合物が挙げられる。本発明において、ポリエン化合物としては、共役若しくは非共役のオレフィン性二重結合を2個以上有するポリエンが用いられ、このような鎖状ポリエン化合物としては、具体的には、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,1-オクタジエン、1,9-デカジエン、2,4,6-オクタトリエン、1,3,7-オクタトリエン、1,5,9-デカトリエン、ジビニルベンゼン等が用いられる。また環状ポリエン化合物としては、具体的には、1,3-シクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、5-エチル-1,3-シクロヘキサジエン、1,3-シクロヘプタジエン、ジシクロペンタジエン、ジシクロヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、メチルヒドロインデン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,5-ノ

ルボルナジエンなどが用いられる。

また、本発明においては、シクロペンタジエンなどのシクロペンタジエン類とエチレン、プロピレン、ブテン-1等の $\alpha$ -オレフィンとをディールス・アルダー反応を利用して縮合させることにより得られるポリエン化合物を用いることもできる。

さらに、本発明においては、環状モノエンを使用することもでき、このような環状モノエンとしては、具体的には、シクロプロパン、シクロブテン、シクロヘキセン、シクロヘキサン、3-メチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロドデセン、テトラシクロデセン、オクタシクロデセン、シクロエイコセン等のモノシクロアルケン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-イソブチル-2-ノルボルネン、5,6-ジメチル-2-ノルボルネン、5,5,6-トリメチル-2-ノルボルネン、2-ボルネン等のビシクロアルケン、2,3,4,11-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデン、3,5,6,7-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-イ

ンデンなどのトリシクロアルケン、1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、およびこれらの化合物の他に、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-プロピル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-ヘキシリ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-ステアリル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2,3-ジメチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチル-3-エチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-クロロ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-ブロモ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-フルオロ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2,3-ジクロロ-1,4,5,8-ジメ

タノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどのテトラシクロアルケン、ヘキサシクロ[6,6,1,1,3,6,1]10,13,0<sup>2,7,0<sup>9,14</sup></sup>ヘプタデセン-4、ベンタシクロ[8,8,1,2,9,1,4,7,1,11,18,0,0<sup>3,8,0<sup>12,17</sup></sup>]ヘンイコセン-5、オクタシクロ[8,8,1,2,9,1,4,7,1,11,18,1,13,16,0,0<sup>3,8,0<sup>12,17</sup></sup>]ドコセン-5等のポリシクロアルケン等の環状モノエン化合物を挙げることができる。

さらにまた、本発明においては、ステレン、置換ステレンも用いることができる。

本発明で用いられる重合体粒子は、少なくとも上記のような $\alpha$ -オレフィンを、下記のような触媒の存在下で重合あるいは共重合することにより得られるが、上記の重合反応あるいは共重合反応は、気相で行なうこともできるし（気相法）、また液相で行なうこともできる（液相法）。

液相法による重合反応あるいは共重合反応は、生成する重合体粒子が固体状態で得られるように懸濁状態で行なわれることが好ましい。

この重合反応あるいは共重合反応の際には、不活性炭化水素を使用することができる。また原料である $\alpha$ -オレフィンを反応溶媒として用いてもよい。なお、上記の重合あるいは共重合は、液相法と気相法とを組み合わせて行なってもよい。本発明で用いられる重合体粒子の製造においては、上記の重合あるいは共重合は、気相法、あるいは $\alpha$ -オレフィンを溶媒として反応を行なった後に、気相法を組み合わせる方法を採用することが好ましい。

本発明において、原料として用いられる重合体粒子を製造するに際して、二種類以上のモノマーを重合釜に供給することによって結晶性オレフィン重合体部と非晶性オレフィン重合体部を同時に生成させる方法、あるいは、少なくとも二基以上の重合釜を用いて結晶性オレフィン重合体部の合成と非晶性オレフィン重合体部の合成とを別個に、かつ直列に行なわせる方法が挙げられる。この場合、非晶性オレフィン重合体部の分子量、組成、量を自由に変えられ得るという観点から後者の方

が好ましい。

最も好ましい方法としては、気相重合により結晶性オレフィン重合体部を合成した後、気相重合により非晶性オレフィン重合体部を合成する方法、あるいは、モノマーを溶媒として結晶性オレフィン重合体部を合成した後、気相重合により、非晶性オレフィン重合部を合成する方法が挙げられる。

本発明において、上記の重合反応あるいは共重合反応を行なうに際しては、通常、遷移金属を含有する触媒成分[A]と、元素周期律Ⅰ族、Ⅱ族およびⅢ族の有機金属化合物触媒成分[B]とかなる触媒を使用する。

上記の触媒成分[A]としては、元素周期律表ⅣB族、V B族の遷移金属原子を含有する触媒が好ましく、これらの内でもチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウムよりなる群から選択される少なくとも一種類の原子を含有する触媒成分がより好ましい。

また、他の好ましい触媒成分[A]としては、上記の遷移金属原子以外にハロゲン原子およびマ

グネシウム原子を含有する触媒成分、周期律表ⅣB族、V B族の遷移金属原子に、共役π電子を有する基が配位した化合物を含有する触媒成分が挙げられる。

本発明において触媒成分[A]としては、上記のような重合反応あるいは共重合反応時に、固体状態で反応系内に存在するか、または、担体等に担持することにより固体状態で存在することができるよう調製された触媒を使用することが好ましい。

以下、上記のような遷移金属原子、ハロゲン原子およびマグネシウム原子を含有する固体状の触媒成分[A]を例にしてさらに詳しく説明する。

上記のような固体状の触媒成分[A]の平均粒子径は、好ましくは1~200μm、さらに好ましくは5~100μm、特に好ましくは10~80μmの範囲内にある。また固体状の触媒[A]の粒度分布をみる尺度としての幾何標準偏差( $\delta_g$ )は、好ましくは1.0~3.0、さらに好ましくは1.0~2.1、特に好ましくは

### 1. 0~1. 7の範囲内にある。

ここで触媒成分[A]の平均粒子径および粒度分布は、光透過法により測定することができる。具体的には、デカリソルventsに濃度が0.1重量%になるように触媒成分[A]を投入して調製した分散液を測定用セルに取り、このセルに細光を当て、粒子が該細光を通過する光の強度の変化を連続的に測定して粒度分布を測定する。この粒度分布を基にして標準偏差( $\delta_g$ )を対数正規分布関数から求める。より具体的には、平均粒子径( $\theta_{50}$ )と、小さな粒径からみて16重量%となる粒子径( $\theta_{16}$ )との比率( $\theta_{50}/\theta_{16}$ )として標準偏差( $\delta_g$ )が求められる。なお触媒の平均粒子径は重量平均粒子径である。

また、触媒成分[A]は、好ましくは真球状、梢円球状、顆粒状等の形状を有しており、粒子のアスペクト比が、好ましくは3以下、さらに好ましくは2以下、特に好ましくは1.5以下である。

該アスペクト比は、触媒粒子群を光学顕微鏡で観察し、その際任意に選んだ50ヶの触媒粒子に

ついて長軸と短軸を測定することにより求められる。

またこの触媒成分[A]がマグネシウム原子、チタン原子、ハロゲン原子および電子供与体を有する場合、マグネシウム/チタン（原子比）は1より大きいことが好ましく、この値は通常は2～5.0、好ましくは6～3.0の範囲内にあり、ハロゲン/チタン（原子比）は、通常、4～1.00、好ましくは6～4.0の範囲内にあり、電子供与体/チタン（モル比）は、通常、0.1～1.0、好ましくは0.2～6の範囲内にある。またこの触媒成分[A]の比表面積は、通常は3m<sup>2</sup>/g以上、好ましくは40m<sup>2</sup>/g以上、さらに好ましくは100～800m<sup>2</sup>/gの範囲内にある。

このような触媒成分[A]は、一般に常温におけるヘキサン洗浄のような簡単な操作では、触媒成分中のチタン化合物が脱離することはない。

なお、本発明で使用される触媒成分[A]は、上記のような成分の他に、他の原子、金属を含んでいてもよく、さらにこの触媒成分[A]には官能基などが導入されていてもよく、さらに有機または無機の希釈剤で希釈されていてもよい。

上記のような触媒成分[A]は、例えば平均粒子径、粒度分布が上述した範囲内にあり、しかも形状が上記のようなマグネシウム化合物を形成した後、触媒調製を行なう方法、あるいは液状のマグネシウム化合物と液状のチタン化合物とを接触させて上記のような粒子性状を有するように固体触媒を形成する方法等の方法を採用して製造することができる。

このような触媒成分[A]は、そのまま使用することもできるし、さらに形状の揃った担体にマグネシウム化合物、チタン化合物および、必要により電子供与体を担持させた後、使用することもでき、また予め微粉末状触媒を調製し、次いでこの微粉末状触媒を上述した好ましい形状に造粒することもできる。

このような触媒成分[A]については、特開昭55-135102号、同55-135103号、同56-811号、同56-67311号公報および特願昭56-181019号、同61

-21109号明細書に記載されている。

これらの公報あるいは明細書に記載されている触媒成分[A]の調製方法の一例を示す。

(1) 平均粒子径が1～200μm、粒度分布の幾何標準偏差( $\delta_g$ )が3.0以下である固体状マグネシウム化合物・電子供与体錯体を、電子供与体および/または有機アルミニウム化合物あるいはハロゲン含有ケイ素化合物のような反応助剤で予備処理し、若しくは予備処理せずに、反応条件下で液状のハロゲン化チタン化合物、好ましくは四塩化チタンと反応させる。

(2) 液状であって還元能力を有しないマグネシウム化合物と、液状のチタン化合物とを、好ましくは電子供与体の存在下に反応させて、平均粒子径が1～200μm、粒度分布の幾何標準偏差( $\delta_g$ )が3.0以下の固体成分を折出させる。さらに必要に応じ、液状のチタン化合物、好ましくは四塩化チタンと、または液状のチタン化合物および電子供与体と反応させる。

(3) 液状であって還元能力を有するマグネシ

ウム化合物と、ポリシロキサンあるいはハロゲン含有ケイ素化合物などのマグネシウム化合物の還元能力を消失させることができる反応助剤とを予備接触させることにより、平均粒子径が1～200μm、粒度分布の幾何標準偏差( $\delta_g$ )が3.0以下の固体成分を折出させた後、この固体成分を液状のチタン化合物、好ましくは四塩化チタン、若しくは、チタン化合物および電子供与体と反応させる。

(4) 還元能力を有するマグネシウム化合物をシリカなどの無機担体あるいは有機担体と接触させた後、次いでこの担体をハロゲン含有化合物と接触させ、あるいは接触させることなく、液状のチタン化合物、好ましくは四塩化チタン、あるいはチタン化合物および電子供与体と接触させて担体に担持されたマグネシウム化合物とチタン化合物等とを反応させる。

(5) (2)ないし(3)の方法において、シリカやアルミナ等の無機担体をあるいはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の有機担

体を共存させることにより、これら担体上に Mg 化合物を担持させる。

このような固体状の触媒成分 [A] は、高い立体規則性を有する重合体を高い触媒効率で製造することができるという性能を有している。例えばこの固体状触媒成分 [A] を用いてプロピレンの単独重合を行なった場合には、アイソタクティシティーアインデックス（沸騰 n-ヘプタン不溶分）が 92% 以上、特に 96% 以上のポリプロピレンをチタン 1 ミリモル当り通常 3000 g 以上、好ましくは 5000 g 以上、特に好ましくは 10000 g 以上製造することができる。

上記のような触媒成分 [A] の調製の際に用いることができるマグネシウム化合物、ハロゲン含有ケイ素化合物、チタン化合物、電子供与体の例を以下に示す。また、この触媒成分 [A] の調製の際に使用されるアルミニウム成分は後述の有機金属化合物触媒成分 [B] の際に例示する化合物である。

マグネシウム化合物としては、具体的には、酸

化マグネシウム、水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト等の無機マグネシウム化合物、マグネシウムのカルボン酸塩、アルコキシマグネシウム、アリロキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、アリロキシマグネシウムハライド、マグネシウムジハライドの他、ジアルキルマグネシウム、グリニア試薬、ジアリールマグネシウム等の有機マグネシウム化合物などが用いられる。

チタン化合物としては、具体的には、四塩化チタン、三塩化チタン等のハロゲン化チタン、アルコキシチタンハライド、アリロキシチタンハライド、アルコキシチタン、アリロキシチタンなどが用いられる。これらの中でもテトラハロゲン化チタンが好ましく、さらに四塩化チタンが特に好ましい。

電子供与体としては、具体的には、アルコール、フェノール類、ケトン、アルdehyd、カルボン酸、有機酸または無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物およびアルコキシシランなどの含酸素電子供与体；

アンモニア、アミン、ニトリルおよびイソシアネートなどの含窒素電子供与体が用いられる。

このような電子供与体として用いることができる化合物としては、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、イソブロピルアルコール、クミルアルコールおよびイソブロピルベンジルアルコールなどの炭素数 1 ~ 18 のアルコール類；

フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノールおよびナフトールなどの炭素数 6 ~ 20 のフェノール類（これらのフェノール類は、低級アルキル基を有してよい）；

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンおよびベンゾキノンなどの炭素数 3 ~ 15 のケトン類；

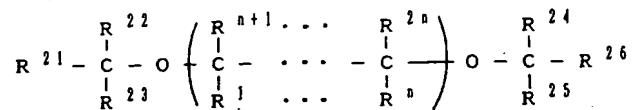
アセトアルdehyd、プロピオンアルdehyd、オクチルアルdehyd、ベンズアルdehyd、トリルアルdehyd およびナフトアルdehyd などの炭素数 2 ~ 15 のアルdehyd 類；

ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシリ、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシリ、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、マレイシン酸 n-ブチル、メチルマロン酸ジイソブチル、シクロヘキセンカルボン酸ジ n-ヘキシリ、ナジック酸ジエチル、テトラヒドロフルタル酸ジイソブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、

フタル酸ジ-ブチル、フタル酸ジ-ベンチル、フタル酸ジイソベンチル、フタル酸ジ-ヘキシル、フタル酸ジイソヘキシル、フタル酸ジ-ヘプチル、フタル酸ジイソヘプチル、フタル酸ジ-オクチル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸ジ-エチルヘキシル、 $\alpha$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、クマリン、フタリドおよび炭酸エチレンなどの炭素数2~30の有機酸エステル類；

アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリドおよびアニソ酸クロリドなどの炭素数2~15の酸ハライド類；

メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフランおよびアニソールおよびジフェニルエーテルなどの炭素数2~20のエーテル類；例えば



(ただし式中、 $2 \leq n \leq 10$ であり、 $R^1 \sim R^{25}$

は炭素、水素、酸素、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基であり、 $R^1 \sim R^{26}$ は炭素-炭素結合で主鎖と結合しており、任意の $R^1 \sim R^{26}$ は共同してベンゼン環以外の環を形成してもよく、また主鎖中には、炭素以外の元素が含まれていてもよい。)で表わされるようなポリエーテル類。より具体的には、2-(2-エチルヘキシル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソブロビル-1,3-ジメトキシプロパン、2-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2- $\epsilon$ -ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-クミル-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-フェニルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-シクロヘキシルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(p-クロロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(ジフェニルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(1-ナフチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-フルオロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、

2-(1-デカヒドロナフチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-( $\alpha$ -1-ブチルフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジエチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-ブロビル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-エチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソブロビル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス( $\alpha$ -クロロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(2-シクロヘキシルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-(2-エチルヘキシル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジエトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-2-イソブロビル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジ- $\epsilon$ -ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジ-1-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジネオベンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソブロビル-2-イソベンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-シクロヘキシルメチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,3-ジフェニル-1,4-ジエトキシブタン、2,3-ジシクロヘキシル-1,4-ジエトキシブタン、2,2-ジベンジル-1,4-ジエトキシブタン、2,3-ジイソブロビル-1,4-ジエトキシブタン、2,2-ビス( $\alpha$ -メチルフェニル)-1,4-ジメトキシブタン、2,3-ビス( $\alpha$ -クロロフェニル)-1,4-ジメトキシブタン、2,3-ビス( $\alpha$ -フルオロフェニル)-1,4-ジメトキシブタン、2,4-ジフェニル-1,5-ジメトキシベンタン、2,5-ジフェニル-1,5-ジメトキシベンタン、

2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジエトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジブトキシプロパン、2-イソブチル-2-イソブロビル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジ- $\epsilon$ -ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジ-1-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジネオベンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソブロビル-2-イソベンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-シクロヘキシルメチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,3-ジフェニル-1,4-ジエトキシブタン、2,3-ジシクロヘキシル-1,4-ジエトキシブタン、2,2-ジベンジル-1,4-ジエトキシブタン、2,3-ジイソブロビル-1,4-ジエトキシブタン、2,2-ビス( $\alpha$ -メチルフェニル)-1,4-ジメトキシブタン、2,3-ビス( $\alpha$ -クロロフェニル)-1,4-ジメトキシブタン、2,3-ビス( $\alpha$ -フルオロフェニル)-1,4-ジメトキシブタン、2,4-ジフェニル-1,5-ジメトキシベンタン、2,5-ジフェニル-1,5-ジメトキシベンタン、

キシヘキサン、2,4-ジイソプロビル-1,5-ジメトキシベンタン、2,4-ジイソブチル-1,5-ジメトキシベンタン、2,4-ジイソアミル-1,5-ジメトキシベンタン、3-メトキシメチルテトラヒドロフラン、3-メトキシメチルジオキサン、1,3-ジイソアミロキシプロパン、1,2-ジイソブトキシプロパン、1,2-ジイソブトキシエタン、1,3-ジイソアミロキシエタン、1,3-ジイソアミロキシプロパン、1,3-ジイソネオペンチロキシエタン、1,3-ジネオペンチロキシプロパン、2,2-テトラメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ペンタメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ヘキサメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、1,2-ビス(メトキシメチル)シクロヘキサン、2,8-ジオキサスピロ[5.5]ウンデカン、3,7-ジオキサビシクロ[3.3.1]ノナン、3,7-ジオキサビシクロ[3.3.0]オクタン、3,3-ジイソブチル-1,5-オキソノナン、6,6-ジイソブチルジオキシヘプタン、1,1-ジメトキシメチルシクロヘンタン、1,1-ビス[ジメトキシメチル]シクロヘキサン、1,1-ビスマストキシメチル]ビシクロ

-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、トリス(9-メトキシフェニル)ホスフィンを例示することができる。このうち、1, 3-ジエーテル類が好ましく、特に、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロビル-2-イソベンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1, 3-ジメトキシプロパン等の炭素数5ないし40のジエーテル類；

酢酸アミド、安息香酸アミドおよびトルイル酸アミドなどの酸アミド類；

メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリプチルアミン、ビペリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリンおよびテトラメチレンジアミンなどのアミン類：

アセトニトリル、ベンゾニトリルおよびトルニトリルなどのニトリル類：

亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチルなど  
の P - O - C 結合を有する有機リン化合物：

## ケイ酸エチルおよびジフェニルジメトキシシラ

[2. 2. 1] ヘプタン、1, 1-ジメトキシメチルシクロヘンタン、2-メチル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1, 3-ジエトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソブロビル-2-イソアミル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソブロビル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1, 3-ジエトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1, 3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブロビル-2-エトキシメチル-1, 3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブロビル-2-エトキシメチル-1, 3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-エトキシメチル-1, 3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブロビル-2-エトキシメチル-1, 3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-エトキシメチル-1, 3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-エトキシメチル

ンなどのアルコキシラン類などが用いられる。これらの電子供与体は、単独あるいは組合せて使用することができる。

このような電子供与体のうちで好ましい電子供与体は、有機酸または無機酸のエステル、アルコキシ（アリーロキシ）シラン化合物、エーテル、ケトン、第三アミン、酸ハライド、酸無水物のような活性水素を有しない化合物であり、特に有機酸エステルおよびアルコキシ（アリーロキシ）シラン化合物が好ましく、中でも芳香族モノカルボン酸と炭素数1～8のアルコールとのエステル、マロン酸、置換マロン酸、置換コハク酸、マレイン酸、置換マレイン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、フタル酸等のジカルボン酸と炭素数2以上のアルコールとのエステルおよびジエーテル等が特に好ましい。勿論、これらの電子供与体は触媒成分[A]の調製時に反応系に加えられる必要はなく、例えば、反応系にこれらの電子供与体に変換し得る化合物を配合し、触媒調製過程でこの化合物を上記電子供与体に変換させることもで

きる。

上記のようにして得られた触媒成分 [A] は、四製後に液状の不活性な炭化水素化合物で充分洗浄することにより、精製することができる。この洗浄の際に使用することができる炭化水素としては、具体的には、 $\alpha$ -ペンタン、イソペンタン、 $\alpha$ -ヘキサン、イソヘキサン、 $\alpha$ -ヘプタン、 $\alpha$ -オクタン、イソオクタン、 $\alpha$ -デカン、 $\alpha$ -ドデカン、灯油、流動パラフィンなどの脂肪族炭化水素化合物；シクロベンタン、メチルシクロベンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素化合物；

ベンゼン、トルエン、キシレン、サイメンなどの芳香族炭化水素化合物；

クロルベンゼン、ジクロルエタンなどのハロゲン化炭化水素化合物を挙げることができる。

このような化合物は、単独あるいは組み合わせて使用することができる。

本発明では、有機金属化合物触媒成分 [B] としては、分子内に少なくとも 1 個の  $A \ell$  - 炭素結

物を挙げることができる。

式  $R^1_m A \ell (OR^2)_{3-m}$  で表わされる化合物（ここで  $R^1$  および  $R^2$  は前記と同じ意味であり、 $m$  は好ましくは 1、 $5 \leq m \leq 3$  の数である）。

式  $R^1_n A \ell X_{3-n}$  で表わされる化合物（ここで  $R^1$  は前記と同じ意味であり、 $X$  はハロゲン、 $m$  は好ましくは  $0 < m < 3$  である）。

式  $R^1_n A \ell H_{3-n}$  で表わされる化合物（ここで  $R^1$  は前記と同じ意味であり、 $m$  は好ましくは  $2 \leq m < 3$  である）。

式  $R^1_n A \ell (OR^2)_n X_q$  で表わされる化合物（ここで  $R^1$  および  $R^2$  は前記と同じ。 $X$  はハロゲン、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$  で、 $m + n + q = 3$  である）。

上記式 (i) で表わされる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム類、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアル

合を有する有機アルミニウム化合物を使用することが好ましい。

このような有機アルミニウム化合物の例としては、

(i) 式  $R^1_m A \ell (OR^2)_{3-m} H_p X_q$

（ここで  $R^1$  および  $R^2$  は、炭素原子数が通常 1 ~ 15 個、好ましくは 1 ~ 4 個である炭化水素基で互いに同一でも異なっていてもよい。X はハロゲン原子であり、 $m$  は  $0 \leq m \leq 3$ 、 $n$  は  $0 \leq n < 3$ 、 $p$  は  $0 \leq p < 3$ 、 $q$  は  $0 \leq q < 3$  の数であって、しかも  $m + n + p + q = 3$  である）で表わされる有機アルミニウム化合物、

および

(ii) 式  $M^1 A \ell R^1$

（ここで  $M^1$  は Li、Na、K であり、 $R^1$  は前記と同じ意味である）で表わされる周期律表第 I 族の金属とアルミニウムとの錯アルキル化物、などを挙げることができる。

前記の式 (i) で表わされる有機アルミニウム化合物としては、具体的には以下に記載する化合

ケニルアルミニウム類、

ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド類、

・エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド類、

式  $R^1_{2.5} A \ell (OR^2)_{0.5}$  などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム類、

ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド類、

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド類、

エチルアルミニウムジクロリド、ブロビルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなど

の部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム類、

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド類、

エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのようにアルキルアルミニウムジヒドリドなどが部分的に水素化されたアルキルアルミニウム類、

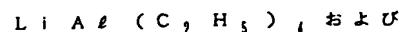
エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどのように部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウム類が用いられる。

また、本発明で用いられる有機アルミニウム化合物は、たとえば酸素原子あるいは窒素原子を介して、2以上のアルミニウム原子が結合した有機アルミニウム化合物のように式(i)で表わされる化合物に類似する化合物であってもよい。このような化合物の具体的な例としては、



などを挙げることができる。

また、前記の式(i)で表わされる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、



$LiAl(C_4H_9)_4$ などを挙げることができる。これらの中では、特にトリアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウムとアルキルアルミニウムハライドとの混合物、トリアルキルアルミニウムとアルミニウムハライドとの混合物を用いることが好ましい。

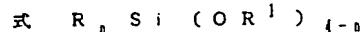
また重合反応を行なうに際しては、触媒成分[A]および有機金属化合物触媒成分[B]の他に電子供与体[C]を併用することが好ましい。

このような電子供与体[C]としては、具体的には、アミン類、アミド類、エーテル類、ケトン

類、ニトリル類、ホスフィン類、スチビン類、アルシン類、ホスホアミド類、エステル類、チオエーテル類、チオエステル類、酸無水物類、酸ハライド類、アルデヒド類、アルコレート類、アルコキシ(アリーロキシ)シラン類、有機酸類、周期律表の第Ⅰ族、第Ⅱ族、第Ⅲ族および第Ⅳ族に属する金属のアミド類、これらの許容され得る塩を挙げることができる。なお、塩類は、有機酸と、触媒成分[B]として用いられる有機金属化合物との反応により、反応系内で形成させることもできる。

これらの電子供与体としては、具体的には、先に触媒成分[A]で例示した化合物を挙げることができる。このような電子供与体のうちで特に好みしい電子供与体は、有機酸エステル、アルコキシ(アリーロキシ)シラン化合物、エーテル、ケトン、酸無水物、アミド等である。特に触媒成分[A]中の電子供与体がモノカルボン酸エステルである場合には、電子供与体としては、芳香族カルボン酸のアルキルエステルが好ましい。

また、触媒成分[A]中の電子供与体がジカルボン酸と炭素数2以上のアルコールとのエステルである場合には、電子供与体[C]としては、



(ただし、上記式において、RおよびR'は炭化水素基を表し、 $0 \leq n < 4$ である)で示されるアルコキシ(アリーロキシ)シラン化合物あるいは立体障害の大きいアミンを使用することが好ましい。

このようなアルコキシ(アリーロキシ)シラン化合物としては、具体的には、トリメチルメトキシシラン、トリメトキシエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、1-ブチルメチルジメトキシシラン、1-ブチルメチルジエトキシシラン、1-アミルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビス- $\alpha$ -トリルジメトキシシラン、ビス- $\alpha$ -トリルジメトキシシラン、ビス- $\alpha$ -トリルメトキシシラ

ン、ビス- $\alpha$ -トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -ブロビルトリエトキシシラン、デシルメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -クロルプロビルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\alpha$ -ブチルトリエトキシシラン、 $\alpha$ -ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 $\alpha$ -アミノプロビルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、シクロヘキシリトリメトキシシラン、シクロヘキシリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンジメチルジメトキシシラン、ケイ酸エチル、

ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシ(111,101)シラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシシラン)、ジメチルテトラエトキシジシロキサンなどが用いられる。このうち特にエチルトリエトキシシラン、 $\alpha$ -ブロビルトリエトキシシラン、 $\alpha$ -ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビス- $\alpha$ -トリルメトキシシラン、 $\alpha$ -トリルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシリジメトキシシラン、ジクロヘキシリメチルジメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ケイ酸エチル等が好ましい。

また前記立体障害の大きいアミンとしては、2,2,6,6-テトラメチルピベリジン、2,2,5,5-テトラメチルピロリジン、あるいはこれらの誘導体、テトラメチルメチレンジアミン等が特に好適である。

これらの化合物の内で触媒成分として使用される電子供与体としては、アルコキシ(アリーロキシ)シラン化合物および前述したポリエーテル類が特に好ましい。

また本発明においては、共役π電子を有する基を配位子として有する元素周期律表IVB族、VB族の遷移金属原子化合物を含有する触媒成分【i】と、有機金属化合物触媒成分【ii】とからなる触媒を好ましく使用することができる。

ここで、元素周期律表IVB族、VB族の遷移金属としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、クロム、およびバナジウム等の金属を挙げることができる。

また、共役π電子を有する基を配位子としては、例えばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、 $\alpha$ -ブチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、ベンタメチルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基等を例示

することができる。

また、これらシクロアルカジエニル骨格を有する配位子が少なくとも2個低級アルキレン基あるいはケイ素、リン、酸素、窒素を含む基を介して結合された基が好適な例として挙げられる。

このような基としては、例えば、エチレンビスインデニル基、イソプロビル(シクロペンタジエニル- $\alpha$ -フルオレニル)基等の基を例示することができる。

このようなシクロアルカジエニル骨格を有する配位子は、遷移金属に、1つ以上配位しており、好ましくは2つ配位している。

シクロアルカジエニル骨格を有する配位子以外の配位子は、炭素数1~12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲンまたは水素である。

炭素数1~12の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などを例示することができ、具体的には、

アルキル基としては、メチル基、エチル基、ブ

ロビル基、イソプロビル基、ブチル基などが例示され、

シクロアルキル基としては、シクロベンチル基、シクロヘキシル基などが例示され、

アリール基としては、フェニル基、トリル基などが例示され、

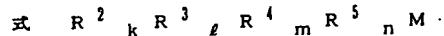
アラルキル基としては、ベンジル基、ネオフィル基などが例示される。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが例示され、

アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが例示される。

ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが例示される。

このような本発明で用いられるシクロアルカジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物は、たとえば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には、



(式中、Mはジルコニウム、チタン、ハフニウム、

またはバナジウムなどであり、 $R^2$ はシクロアルカジエニル骨格を有する基であり、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ はシクロアルカジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子または水素であり、kは1以上の整数であり、 $k + \ell + m + n = 4$ である)で示される。

特に好ましくは上記式中 $R^2$ および $R^3$ がシクロアルカジエニル骨格を有する基であり、この2個のシクロアルカジエニル骨格を有する基が、低級アルキル基あるいは、ケイ素、リン、酸素、窒素を含む基を介して結合されてなる化合物である。

以下、Mがジルコニウムであるシクロアルカジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物について、具体的な化合物を例示する。

ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、

ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムモノブロミドモノハイドライド、

ビス(シクロベンタジエニル)エチルジルコニウムモノクロリド、

ビス(シクロベンタジエニル)シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、

ビス(シクロベンタジエニル)フェニルジルコニウムモノクロリド、

ビス(シクロベンタジエニル)ベンジルジルコニウムモノクロリド、

ビス(メチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス(1-ブチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス(インデニル)ジルコニウムジブロミド、

ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、

ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジフェニル、

ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジベンジル、

ビス(シクロベンタジエニル)メチルジルコニウムハイドライド、

ビス(シクロベンタジエニル)エチルジルコニウムハイドライド、

ビス(シクロベンタジエニル)フェニルジルコニウムハイドライド、

ビス(シクロベンタジエニル)ベンジルジルコニウムハイドライド、

ビス(シクロベンタジエニル)ネオベンチルジルコニウムハイドライド、

ビス(メチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドハイドライド、

ビス(インデニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、

ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジブロミド、

ビス(シクロベンタジエニル)メチルジルコニウムモノクロリド、

ビス(シクロペントジエニル)ジルコニウムメトキシクロリド、  
 ビス(シクロペントジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、  
 ビス(メチルシクロペントジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、  
 ビス(シクロペントジエニル)ジルコニウムフェノキシクロリド、  
 ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、  
 エチレンビス(インデニル)ジエチルジルコニウム、  
 エチレンビス(インデニル)ジフェニルジルコニウム、  
 エチレンビス(インデニル)メチルジルコニウム、  
 エチレンビス(インデニル)エチルジルコニウムモノクロリド、  
 エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 イソプロビルビスインデニルジルコニウムジク

ロリド、  
 イソプロビル-(シクロペントジエニル)-1-フルオレニルジルコニウムクロリド、  
 エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジブロミド、  
 エチレンビス(インデニル)ジルコニウムメトキシモノクロリド、  
 エチレンビス(インデニル)ジルコニウムエトキシモノクロリド、  
 エチレンビス(インデニル)ジルコニウムフェノキシモノクロリド、  
 エチレンビス(シクロペントジエニル)ジルコニウムジクロリド、  
 プロピレンビス(シクロペントジエニル)ジルコニウムジクロリド、  
 エチレンビス(1-ブチルシクロペントジエニル)ジルコニウムジクロリド、  
 エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジメチルジルコニウム、  
 エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-イン

デニル)メチルジルコニウムモノクロリド、  
 エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジブロミド、  
 エチレンビス(4-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 エチレンビス(5-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 エチレンビス(6-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 エチレンビス(1-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 エチレンビス(5-メトキシ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 エチレンビス(2,3-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 エチレンビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 エチレンビス(4,7-ジメトキシ-1-インデニル)

ジルコニウムジクロリド。

上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウム金属を、チタン金属、ハフニウム金属、クロム金属またはバナジウム金属などに置換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

またこの場合における有機金属化合物触媒成分〔ii〕としては、従来公知のアルミニノオキサンあるいは有機アルミニウムオキシ化合物が用いられる。この有機アルミニウムオキシ化合物は、たとえば有機アルミニウム化合物と水との反応、あるいは炭化水素溶液に溶解されたアルミニノオキサンと水または活性水素含有化合物との反応によって得られる。

本発明において、触媒の使用量は、使用する触媒の種類等によって異なるが、例えば上記のような触媒成分〔A〕、有機金属酸化物触媒成分〔B〕および電子供与体〔C〕を使用する場合あるいは触媒成分〔i〕および〔ii〕を使用する場合には、触媒成分〔A〕または触媒成分〔ii〕は、例えば重合容積1ℓ当たり、遷移金属に換算して通常

は 0.001 ~ 0.5 ミリモル、好ましくは 0.005 ~ 0.5 ミリモルの量で用いられ、また有機金属化合物触媒 [B] の使用量は、重合系内にある触媒成分 [A] の遷移金属原子 1 モルに対して、有機金属化合物触媒 [B] の金属原子が通常 1 ~ 10000 モル、好ましくは 5 ~ 500 モルの量で用いられる。さらに、電子供与体 [C] を用いる場合、電子供与体 [C] は、重合系内にある触媒成分 [A] の遷移金属原子 1 モルに対して、100 モル以下、好ましくは 1 ~ 50 モル、特に好ましくは 3 ~ 20 モルの量で用いられる。

上記のような触媒を用いて重合を行なう際の重合温度は、通常 20 ~ 200 ℃、好ましくは 50 ~ 100 ℃であり、圧力は常圧 ~ 100 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは 2 ~ 50 kg/cm<sup>2</sup> である。

また、本発明においては、本重合に先立ち予備重合を行なうことが好ましい。予備重合を行なう際しては、触媒として、少なくとも触媒成分 [A] および有機金属化合物触媒成分 [B] を組み合わせて使用するか、あるいは触媒成分 (i)

および触媒成分 (ii) を組み合わせて使用する。  
(以下余白)

予備重合における重合量は、遷移金属として、チタンを使用する場合には、チタン触媒成分 1 g 当り、通常は 1 ~ 2000 g、好ましくは 3 ~ 1000 g、特に好ましくは 10 ~ 500 g である。

予備重合は、不活性炭化水素溶媒を使用して行なうことができる。このような不活性炭化水素溶媒としては、具体的には、プロパン、ブタン、n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、i-オクタン、n-デカン、n-ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素、シクロベントン、メチルシクロベンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンのような脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素、メチレンクロリド、エチルクロリド、エチレンクロリド、クロルベンゼンのようなハロゲン化炭化水素化合物が用いられる。このうち脂肪族炭化水素が好ましく、炭素数 4 ~ 10 の脂肪族炭化水素が特に好ましい。また、反応に使用する单母体を溶媒として利用することもできる。

この予備重合に使用される  $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、i-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン等の炭素数 10 以下の  $\alpha$ -オレフィンが用いられ、このうち炭素数 3 ~ 6 の  $\alpha$ -オレフィンが好ましく、プロピレンが特に好ましい。これらの  $\alpha$ -オレフィンは単独で使用することもできるし、また結晶性重合体を製造する限りにおいては、2 種類以上を組み合わせて使用することもできる。

特に非晶性オレフィン重合体部を多量に含み、かつ粒子性状の良好な重合体粒子、たとえば非晶性オレフィン重合体部を 30 重量 % 以上の量で含み、かつ粒子性状の良好な重合体粒子を得るには、予備重合を、たとえば 70 ~ 98 モル % のプロピレンと 30 ~ 2 モル % のエチレンからなる混合ガスを用いてプロピレンとエチレンとを共重合して行なう方法が提案される。

予備重合における重合温度は、使用する  $\alpha$ -オレフィンおよび不活性溶媒の使用によっても異な

り、一概に規定できないが、一般には-40~-80℃、好ましくは-20~40℃、特に好ましくは-10~30℃である。例えばα-オレフィンとしてプロピレンを使用する場合には、-40~-70℃、1-ブテンを使用する場合には、-40~-40℃、1-メチル-1-ペンテンおよび/または3-メチル-1-ペンテンを使用する場合には-40~-70℃の範囲内である。なお、この予備重合の反応系には、水素ガスを共存させることもできる。

上記のようにして予備重合を行なった後、あるいは予備重合を行なうことなく、次いで上述の単量体を反応系に導入して重合反応（本重合）を行なうことにより重合体粒子を製造することができる。

なお、本重合の際に使用する単量体は、予備重合の際に使用した単量体と同一であっても異なっていてもよい。

このようなオレフィンの本重合の重合温度は、通常、-50~200℃、好ましくは0~150℃である。重合圧力は、通常、常圧~100kg/cm<sup>2</sup>、

好ましくは常圧~50kg/cm<sup>2</sup>であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができる。

得られるオレフィン重合体の分子量は、水素および/または重合温度によって調節することができる。

このようにして得られた重合体粒子は、結晶性オレフィン重合体部と非晶性オレフィン重合体部とを含んでいる。そして、本発明においては、重合体粒子中において非晶性オレフィン重合体部は、通常は、20~80重量%、好ましくは25~70重量%、さらに好ましくは30~60重量%、特に好ましくは33~55重量%の範囲内で含有されていることが望ましい。このような非晶性オレフィン重合体の含有率は、本発明においては、23℃のn-デカンに可溶な成分の量を測定することにより求めることができる。

さらに、本発明で用いられる重合体粒子は、重合体粒子を構成する重合体のうち、結晶性オレフィン重合体部の融点または非晶性オレフィン重

合体部のガラス転移点のいずれか高い方の温度以上に実質的に加熱されたことのない重合体粒子であることが好ましい。

ここで言う「非晶性オレフィン重合体部」は、23℃のn-デカンに溶解する重合体を意味し、具体的には、次のような方法により溶媒分別された重合体部分をさす。すなわち、本明細書では、重合体粒子（3g）を加えたn-デカン（500ml）溶液を攪拌しながら140~145℃で溶解反応を行なった後、攪拌を止め、3時間で80℃、5時間で23℃に冷却し、さらに23℃に5時間保った後にG-4ガラスフィルターを用いて濾過分離し、得られた濾液からn-デカンを除去することにより得られる重合体を「非晶性オレフィン重合体部」という。

本発明で用いられる軟質ポリマーとしては、ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴム、プロピレン・炭素数4以上のα-オレフィン系共重合体ゴム、ステレン-共役ジエンブロック共重合体の水素添加物が挙げられる。

本発明で用いられるペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴムとは、たとえばエチレン-プロピレン共重合体ゴム（EPR）、エチレン-プロピレン非共役ジエンゴム（EPDM）、エチレン-ブタジエン共重合体ゴムのようなオレフィンを主成分とする無定形の弾性共重合体であって、有機ペルオキシドと混合し、加熱下に混練することにより架橋して流動性が低下し、あるいは流動しなくなるゴムをいう。なお、非共役ジエンとは、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネンなどを指称する。

本発明では、これらの共重合体ゴムの中でも、エチレン-プロピレン共重合体ゴム（EPR）、エチレン-プロピレン非共役ジエンゴム（EPDM）が好ましく用いられ、通常、エチレン単位とプロピレン単位とのモル比（エチレン/プロピレン）が50/50~90/10であるエチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン非共役ジエンゴムが用いられ、特に上記モル比が55/

45～85/15であるエチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン非共役ジエンゴムが好ましく用いられる。中でも、エチレン-プロピレン非共役ジエン共重合体ゴム、特にエチレン-プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴムおよびエチレン-プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン-ジシクロベンタジエン四元共重合体が、耐熱性、引張特性および反撥弾性に優れた熱可塑性エラストマーが得られる点で好ましい。

また、上記共重合体ゴムのヨウ素価(不飽和度)は16以下があることが好ましい。ヨウ素価がこの範囲内にある上記共重合体ゴムを用いることにより、流動性とゴム的特性とのバランスに優れた熱可塑性エラストマーが得られる。

本発明においては、上記のようなエチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン非共役ジエンゴムなどのペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴムは、前記重合体粒子の非晶性オレフィン重合体部を構成するゴム成分の極限

粘度[カ]<sub>1</sub>と、ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴムの極限粘度[カ]<sub>2</sub>との極限粘度比([カ]<sub>2</sub>/[カ]<sub>1</sub>)が、1.3以上または0.8以下であることが成形性(流動性)の向上の観点から好ましい。

なお、上記の極限粘度の値は、135℃デカリソ溶媒中で測定した値である。

本発明においては、上記のようなペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴムは、重合体粒子100重量部に対し、通常5～50重量部、好ましくは10～40重量部、さらに好ましくは15～25重量部の量で用いられる。

本発明において、軟質ポリマーとして、ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴム、特にEPR、EPDMを上記のような割合で用いると、低剛性、低硬度の成形品を提供し得る、成形性に優れた熱可塑性エラストマーが得られる。

本発明で用いられるプロピレン・炭素数4以上のα-オレフィン系共重合体ゴムとは、プロピレンと例えれば1-ブテン、1-メチル-1-ベンテン、1-

オクテン、1-デセン等のα-オレフィンの1種以上との共重合によって得られるものであって、プロピレン単位含有量が通常40～90モル%、好ましくは55～85モル%の範囲内にあり、またX線回折法によって測定した結晶化度が通常40%以下、好ましくは10～30%の範囲内にある。このような共重合体については、たとえば特公昭57-11322号公報、特公昭57-36859号公報に記載されている。

本発明においては、上記のようなプロピレン・炭素数4以上のα-オレフィン系共重合体ゴムは、重合体粒子100重量部に対し、通常5～70重量部、好ましくは20～60重量部、さらに好ましくは30～50重量部の量で用いられる。

本発明において、軟質ポリマーとして、プロピレン・炭素数4以上のα-オレフィン系共重合体ゴムを上記のような割合で用いると、外観、特に表面光沢性に優れた成形品を提供し得る、成形性に優れた熱可塑性エラストマーが得られる。

本発明で用いられるステレン-共役ジエンブ

ロック共重合体の水素添加物は、下記の式[I]

$$S(D-S)_n \dots [I]$$

(式中、Sはステレン重合体ブロック、Dは共役ジエン重合体ブロック、nは1～5の整数である)で表わされるステレンブロック共重合体の水素添加物であり、Dで表わされる共役ジエンとしては、ブタジエン、イソブレンなどが挙げられる。このようなステレン-共役ジエンブロック共重合体は、たとえば特公昭51-102113号公報に開示されている。また市販品としては、ステレン-ブタジエン-ステレンブロック共重合体がクレイトン1101およびクレイトン1102、ステレン-イソブレン-ステレンブロック共重合体がクレイトン1107および1111[シェル化学㈱]の商標名で市販されているので、これらのステレン-共役ジエンブロック共重合体を水添することによってステレン-共役ジエンブロック共重合体の水素添加物を得ることができる。またステレン-イソブチレン-ステレンブロック共重合体の水素添加物がクレイトンG-1652の商標名で市販

されている。

本発明で好ましく用いられるステレン-共役ジエンプロック共重合体の水素添加物は、中間のソフトセグメントがエチレン・ブチレン(E-B)で、かつ末端部のハードセグメントがポリスチレン(S)で構成されているプロックコポリマー(SEBS)の水素添加物である。

上記の式[I]で表わされるステレンプロック共重合体の製造方法は広く知られており、その典型的な方法は、たとえば米国特許第3265765号明細書に開示されている。その方法は、一般に、ステレンと共役ジエンを含む混合物を、下記の式[II]

$$R(L^1), \dots [II]$$

(式中、Rは脂肪族、脂環族または芳香族の炭化水素残基、xは1~4の整数である)

で表わされる触媒の存在下に溶液重合させて式[I]のプロック共重合体を製造する方法である。

上記式[I]のステレンプロック共重合体の水素添加物の製造方法は、たとえば特公昭42-8101

号、特公昭43-6636号、特公昭45-20501号、特公昭48-3555号等の公報に記載されている。

本発明で用いられるステレン-共役ジエンプロック共重合体は、メルトフローレート[NFR:ASTM D1238, (L)]が通常30g/10分以下、好ましくは5g/10分以下であり、硬さ(JIS A型)が通常40~80、好ましくは50~70である。

本発明においては、上記のようなステレン-共役ジエンプロック共重合体の水素添加物は、重合体粒子100重量部に対し、通常5~50重量部、好ましくは7~40重量部、さらに好ましくは10~30重量部の量で用いられる。

本発明において、軟質ポリマーとして、ステレン-共役ジエンプロック共重合体の水素添加物を上記のような割合で用いると、成形性に優れるとともに、優れた外観を有する成形品を提供し得る熱可塑性エラストマーが得られる。

本発明において熱可塑性エラストマーを調製するには、上記のような重合体粒子と、軟質ポリ

マーと、架橋剤とを動的に熱処理し、部分的にまたは完全に架橋を行なえばよい。

ここで動的に熱処理することは、融解状態で混練することをいう。この際、混練装置としては、ミキシングロールのような開放型の装置、あるいはバンパリーミキサー、押出機、ニーダーまたは連続型ミキサーのような非開放型の装置が用いられ得る。このような混練装置のうち、特に押出機が好ましく用いられる。

混練は、非解放型の装置中で行なうことが好ましく、窒素または炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましい。その温度は、通常150~280°C、好ましくは170~240°Cであり、混練時間は、通常1~20分間、好ましくは1~10分間である。

このような架橋剤としては、有機ペルオキシド、硫黄、フェノール系加硫剤、オキシム類、ポリアミンなどが用いられるが、これらのうちでは、得られる熱可塑性エラストマーの物性の面から、有機ペルオキシドおよびフェノール系加硫剤が好ま

しい。特に有機ペルオキシドが好ましい。

フェノール系加硫剤としては、具体的には、アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、トリアジン-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂などが用いられる。

また、有機ペルオキシドとしては、具体的には、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2-ブチル-1,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレート、ジベンゾイルペルオキシド、1,1-ブチルペルオキシベンゾアートなどが用いられる。このうち、架橋反応時間、臭気、スコーチ安定性の観点からジベンゾイルペルオキシド、1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシソプロピル)ベンゼンが好ましい。

本発明においては、このような架橋剤は、重合

体粒子100重量部に対し、約0.01~2重量部、好みしくは0.03~1.0重量部、さらに好みしくは0.05~0.5重量部の量で用いられる。

また、架橋反応を均一かつ緩和に実現するため、架橋助剤を配合することが好みしい。架橋助剤としては、具体的には、硫黄、*p*-キノンジオキシム、*p,p'*-ジベンゾイルキノンジオキシム、*N*-メチル-N,N'-ジニトロソアニリン、ニトロベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N,N'-*m*-フェニレンジマレイミドなどのペルオキシ架橋助剤あるいは、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロバントリメタクリレート、アリルメタクリレートなどの多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラートまたはビニルステアレートなどの多官能性ビニルモノマーなどが用いられる。このような化合物を用いることにより、

均一かつ緩和な架橋反応が期待できる。とくにジビニルベンゼンは、取扱いやすく、しかも重合体粒子への相溶性が良好であり、かつ有機ペルオキシド可溶化作用を有し、ペルオキシドの分散助剤としても働くため、架橋反応が均質に行なわれ、流動性と物性のバランスのとれた熱可塑性エラストマーが得られるため最も好みしい。

本発明においては、このような架橋助剤は、重合体粒子100重量部に対し、0.1~2重量部、特に0.3~1重量部の量で用いられ、この範囲で配合することにより、流動性に優れ、かつ、熱可塑性エラストマーを加工成形する際の熱履歴により物性の変化が生じない熱可塑性エラストマーが得られる。

本発明においては、熱可塑性エラストマーを製造する際にして、重合体粒子の架橋反応を必要に応じてポリイソブチレン、ブチルゴムなどによって代表されるペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム状物質および/または鉱物油系軟化剤の存在下に行なうこともできる。

鉱物油系軟化剤は、通常、ゴムをロール加工する際にゴムの分子間作用力を弱め、加工を容易にするとともに、カーボンブラック、ホワイトカーボン等の分散を助けたり、あるいは加硫ゴムの硬さを低下せしめて、柔軟性あるいは弾性を増す目的で使用されている高沸点の石油留分であって、具体的には、パラフィン系、ナフテン系、あるいは芳香族系鉱物油などが用いられる。

このような鉱物油系軟化剤は、熱可塑性エラストマーの流れ特性すなわち成形加工性を一層向上させるため、重合体粒子100重量部に対し、1~100重量部、好みしくは3~90重量部、さらに好みしくは5~80重量部となるような量で配合される。

また本発明で用いられる重合体粒子あるいは本発明で製造される熱可塑性エラストマーには、安定剤を配合しておくこともできる。このような安定剤としては、具体的には、フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤、高級脂肪酸系安定剤などが用いられ

る。

上記のような安定剤は、重合体粒子100重量部に対して、0.01~1.0重量部好みしくは0.05~5重量部の量で用いられることが望ましい。

また本発明で製造される熱可塑性エラストマーには、充填剤たとえば炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、クレー、カオリン、タルク、シリカ、ケイソウ土、雲母粉、アスベスト、アルミナ、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、二硫化モリブデン、グラファイト、ガラス繊維、ガラス球、シラスバルーン、カーボン繊維あるいは着色剤たとえばカーボンブラック、酸化チタン、亜鉛華、ベンガラ、群青、紺青、アゾ染色、ニトロソ染料、レーキ顔料、フタロシアニン顔料などを配合することもできる。

このようにして得られる熱可塑性エラストマーは、下記のようにして測定されるシクロヘキサンに抽出されない不溶解ゲル分が、10重量%以上、

好ましくは40～100重量%、さらに好ましくは60～99重量%、特に好ましくは80～98重量%であることが望ましい。

なお、上記のゲル分100重量%は、得られた熱可塑性エラストマーが完全架橋していることを示す。

ここで、シクロヘキサン不溶解ゲル分の測定は次のようにして行なわれる。熱可塑性エラストマーの試料ペレット（各ペレットの大きさ：1mm×1mm×0.5mm）約100粒を秤量し、これを密閉容器中にて30ccのシクロヘキサンに、23℃で48時間没入したのち、試料を取り出し乾燥する。熱可塑性エラストマー中にシクロヘキサン不溶性の充填剤、顔料などが含まれている場合には、この乾燥残渣の重量からポリマー成分以外のシクロヘキサン不溶性の充填剤、顔料、その他の重量を減じたものを乾燥後の補正された最終重量(Y)とする。一方試料ペレットの重量からエチレン・α-オレフィン共重合体以外のシクロヘキサン可溶性成分、たとえば可塑剤およびシクロヘキサン

可溶のゴム成分および熱可塑性エラストマー中にシクロヘキサン不溶性の充填剤、顔料などが含まれている場合には、ポリオレフィン樹脂以外のこれらのシクロヘキサン不溶性の充填剤、顔料等の成分の重量を減じたものを、補正された初期重量(X)とする。

これらの値から、下記式によってシクロヘキサン不溶解ゲル分が決定される。

$$\text{ゲル分(%)} = \frac{\text{補正された最終重量}(Y)}{\text{補正された初期重量}(X)} \times 100$$

#### 発明の効果

本発明によれば、少ないゴム含量でも優れた弾性を有するとともに高強度を有し、しかも均一であって、衝撃強度、引張強度などの強度物性、韌性、耐熱性、低温での柔軟性、表面平滑性、表面光沢および塗装性などに優れた成形品を与えるよう、成形性に優れた熱可塑性エラストマーが高い製造コストで得られる。

特に、分子セグメントレベルで非晶性オレフィ

ン重合体部（ゴム成分）が粒子内に固定されている熱可塑性エラストマーは、ゴム含量が少なくとも高強度を有し、しかも均一であって低温での柔軟性、表面平滑性および塗装性に一層優れた成形品を与える。特に塗装後の外観に優れている。

本発明に係る製造方法により得られる熱可塑性エラストマーは、通常の熱可塑性重合体で用いられている成形用装置を用いて成形でき、押出成形、カレンダー成形や、特に射出成形に適している。

このような熱可塑性エラストマーは、ボディパネル、バンパー部品、サイドシールド、ステアリングホイール等の自動車部品、靴底、サンダル等の履物、電線被覆、コネクター、キャッププラグ、パッキン等の電気部品、ゴルフクラブグリップ、野球バットグリップ、水泳用フィン、水中眼鏡等のレジャー用品、防水シート、止水材、目地材、建築用窓枠、建築用ガスケット、化粧刷板の被覆材などの土木用および建材用部品、ガスケット、防水布、ガーデンホース、ベルトなどの用途に用いられる。

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

#### [実施例]

##### [触媒成分[A]の調整]

内容積2lの高速攪拌装置（特殊機化工業製）を充分N<sub>2</sub>置換したのち、精製灯油700ml、市販M:Cl<sub>2</sub>10g、エタノール24.2gおよび商品名エマゾール320（花王アトラス株式会社製、ソルビタンジステアレート）3gを入れ、系を攪拌下に昇温し、120℃にて800rpmで30分攪拌した。高速攪拌下、内径5mmのテフロン製チューブを用いて、あらかじめ-10℃に冷却された精製灯油1lを張り込んである2lのガラスフラスコ（攪拌機付）に移液した。生成固体を滤過により採取し、ヘキサンで充分洗浄したのち担体を得た。

該担体7.5gを室温で150mlの四塩化チタン中に懸濁させた後フタル酸ジイソブチル1.3mlを添加し、該系を120℃に昇温した。120℃で2時間の攪拌混合した後、固体部を滤過によ

り採取し、再び150mlの四塩化チタンに懸濁させ、再度130℃で2時間の攪拌混合を行った。更に該反応物より反応固体物を滤過にて採取し、充分量の精製ヘキサンにて洗浄することにより固体触媒成分[A]を得た。該成分は原子換算でチタン2.2重量%、塩素6.3重量%、マグネシウム2.0重量%、フタル酸ジイソブチル5.5重量%であった。平均粒度は64μmで粒度分布の幾何標準偏差( $\delta_g$ )が1.5の真球状触媒が得られた。

#### [予備重合]

触媒成分[A]に以下の予備重合を施した。

窒素置換された400mlのガラス製反応器に精製ヘキサン200mlを装入後、トリエチアルミニウム2.0ミリモル、ジフェニルジメトキシシラン4ミリモルおよび前記Ti触媒成分[A]をチタン原子換算で2ミリモル装入した後、5.9Nl/時間の速度でプロピレンを1時間かけて供給し、Ti触媒成分[A]1g当り、2.8gのプロピレンを重合した。重合中温度は20±2℃

に保った。該予備重合後、滤過にて液部を除去し、分離した固体部をデカンに再び懸濁させた。

#### [重合]

##### 共重合体(1)の製造

20lの重合器に室温で2.0kgのプロピレンおよび水素19Nlリッターを加えた後昇温し、50℃でトリエチアルミニウム1.5ミリモル、ジシクロヘキシリジメトキシシラン1.5ミリモル、触媒成分[A]の予備重合処理物をチタン原子換算で0.05ミリモルを加え、重合器内の温度を70℃に保った。70℃に到達後30分してペントバルグを開け、プロピレンを重合器内が常圧になる迄バージしてプロピレンのホモ重合を行なった。バージ後、共重合をひき続いて実施した。すなわちエチレンを480Nl/時、プロピレンを720Nl/時、水素を12Nl/時の速度で重合器に供給した。重合器内の圧力が1.0kg/cm<sup>2</sup>Gになるように重合器のペント開度を調節した。共重合中の温度は70℃に保った。共重合時間は150分間として共重合を行なった。

得られた共重合体(1)の物性を表1に示す。  
共重合体(2)および(3)の製造

共重合体(1)の製造において、予備重合の条件を以下のように代え、また共重合の条件を表1に示すようにした以外は、共重合体(1)を製造するのと同様にして、共重合体(2)～(3)を製造した。

得られた共重合体(2)および(3)の物性を表1に示す。

#### [予備重合]

触媒成分[A]に以下の予備重合を施した。窒素置換された1lのガラス製反応器に精製ヘキサン400mlを装入後、トリエチアルミニウム1.32ミリモル、シクロヘキシリジメチルジメトキシシラン0.27ミリモルおよび前記Ti触媒成分[A]をチタン原子換算で0.132ミリモル装入した後、プロピレンガスとエチレンガスをそれぞれ8.4Nl/時および1.0Nl/時の速度で、混合しつつ重合器の液相部に100分間供給した。また予備重合中温度は20±2℃に

保った。該予備重合後、滤過にて液部を除去し、分離した固体部をデカンに再び懸濁させた。

分析の結果、予備重合固体触媒中には、使用したTi触媒成分[A]1g上に約9.2gの重合体が存在し、一方、分離された滤液中には、使用したTi触媒成分[A]1g当り6.2g相当の溶媒可溶性ポリマーが存在した。

表 1

共重合体(1)～(3)	(1)	(2)	(3)
プロピレンホモ重合			
プロピレン(kg)	2.0	2.0	1.7
水素(Nl)	19	9	5
重合時間(分)	30	20	10
プロピレン-エチレン共重合			
エチレン(Nl/H)	480	480	480
プロピレン(Nl/H)	720	720	720
水素(Nl/H)	12	12	18
重合温度(℃)	70	70	70
重合時間(分)	150	90	200
得られた共重合体の物性			
MFR	3.7	3.9	3.0
エチレン含量(モル%)	27	30	35
n-デカン可溶分(重量%)	29	36	47
n-デカン可溶分の			
極限粘度[η] <sub>1</sub> (dl/g)	2.4	2.5	2.6
極限粘度[η](dl/g)	2.7	2.6	2.8

210℃で押出すことによって熱可塑性エラストマーのペレットを得た。

得られたペレットの物性および成形性の評価を下記のようにして行なった。

まずペレットを下記のような装置および条件で射出成形して、厚さ3mmの角板を製造し、その際成形性を評価した。またこのようにして得られた角板から試験片を切削し、引張特性、曲げ初期弾性率、アイソット衝撃強度、硬度、表面光沢(グロス)を測定した。

#### 成形条件

成形機：ダイナメルター(名機製作所製)

成形温度：200℃

射出圧力：一次圧 1300kg/cm<sup>2</sup>

二次圧 700kg/cm<sup>2</sup>

射出速度：最大

成形速度：90秒/1サイクル

ゲート：ダイレクトゲート

(ランド長さ10mm、巾10mm、深さ3mm)

#### 実施例1

上記のようにして得られた共重合体(1)の粉末100重量部と、エチレン-プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム[エチレン/プロピレン(モル比：64/36、ヨウ素価：18、極限粘度[η]<sub>b</sub>：0.9dl/g]20重量部と、

1,3-ビス(1:1-ブチルペルオキシソプロピル)ベンゼン0.2重量部がジビニルベンゼン0.3重量部およびバラフィン系プロセスオイル5重量部に溶解分散された溶液とを、タンブラープレンダーにより混合し、上記溶液を共重合体(1)の粉末表面に均一に付着させた。

上記の共重合体(1)の粉末は、平均粒子径が2200μmであり、見掛け密度が0.45g/mlであり、150メッシュを通過する粒子は0.1重量%であり、落下秒数は8.3秒であった。またこの重合体粒子の幾何標準偏差は1.5であった。

次いでこの粉末を押出機で窒素雰囲気下で

#### 成形性判定基準

- 1：フローマークが著しく多いもの
- 2：成形品全面にフローマークがかなりみられるもの
- 3：成形品全面にフローマークがわずかにみられるもの
- 4：ゲートの反対側にのみフローマークがわずかにみられるもの
- 5：フローマークが全くみられないもの

#### 物性評価

##### 引張特性：

100%引張応力(MPa, kg/cm<sup>2</sup>)

破断点抗張力(T, kg/cm<sup>2</sup>)

破断点伸び(E, %)

JIS K-6301に準拠して測定した。

曲げ初期弾性率(FM, kg/cm<sup>2</sup>)

ASTM D 790に準拠して測定した。

アイソット衝撃強度(IZOD, kg·cm/cm)

ASTM D 256に準拠して測定した。

(ノッチ付)

硬 度 :

ASTM D256 または JIS K-6301 に準拠して測定した。

表面光沢 (グロス) :

JIS Z-8111 に準拠し、入射角 60° で測定した。

結果を表 2 に示す。

実施例 2

実施例 1 において、パラフィン系プロセスオイルの量を 10 重量部とした以外は、実施例 1 と同様にした。

結果を表 2 に示す。

実施例 3

共重合体 (2) の粉末 100 重量部と、実施例 1 のエチレン・プロピレン共重合体ゴム 20 重量部と、1,3-ビス (1-エチルオキシソプロピル) ベンゼン 0.2 重量部がジビニルベンゼン 0.3 重量部に溶解分散された溶液とを、タンブラー・ブレンダーにより混合し、上記溶液を共重合体 (2) の粉末表面に均一に付着させた。

あつた。またこの重合体粒子の幾何標準偏差は 1.6 であった。

結果を表 2 に示す。

実施例 5

実施例 3 において、共重合体 (2) の代わりに共重合体 (1) を用いた以外は、実施例 3 と同様にした。

結果を表 2 に示す。

上記の共重合体 (2) の粉末は、平均粒子径が 2100 μm であり、見掛け密度が 0.43 g/cm<sup>3</sup> であり、150 メッシュを通過する粒子は 0.1 重量 % であり、落下秒数は 9.3 秒であった。またこの重合体粒子の幾何標準偏差は 1.5 であった。

次いで、この粉末を押出機で窒素雰囲気下で 210 °C で押出すことによって熱可塑性エラストマーのペレットを得た。

得られたペレットの物性および成形性を実施例 1 と同様にして評価した。

結果を表 2 に示す。

実施例 4

実施例 3 において、共重合体 (2) の代わりに共重合体 (3) を用いた以外は、実施例 3 と同様にした。

上記の共重合体 (3) の粉末は、平均粒子径が 2000 μm であり、見掛け密度が 0.40 g/cm<sup>3</sup> であり、150 メッシュを通過する粒子は 0.2 重量 % であり、落下秒数は 10.3 秒である。

表 2

得られた熱可塑性 エラストマーの物性	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
MFR [g/10分]	4.0	6.5	8.0	3.2	3.0
M <sub>100</sub> [kg/cm <sup>3</sup> ]	140	120	125	100	145
T <sub>B</sub> [kg/cm <sup>3</sup> ]	235	220	210	162	240
E <sub>B</sub> [%]	540	530	600	610	540
F <sub>M</sub> [kg·cm/m]	4100	3800	3900	2100	4500
IZOD (-30°C) [kg·cm/cm]	N.B.	N.B.	N.B.	N.B.	N.B.
硬度 (ショア-D)	40	37	42	34	42
成形性	5	5	5	5	4

\* N.B.: 破壊せず

実施例 6 ~ 7

実施例 3 ~ 4において、エチレン・プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴムの代わりに、プロピレン単位含有量 70 モル%、MFR (230°C) 7.8 / 10 分のプロピレン・1-ブテン共重合体ゴム (PBR) を 43 重量部用いた以外は、実施例 3 ~ 4 と同様にした。

結果を表 3 に示す。

表 3

得られた熱可塑性 エラストマーの物性	実施例 6	実施例 7
MFR [g/10分]	8.5	3.5
M <sub>100</sub> [kg/cm <sup>3</sup> ]	1.30	1.10
T <sub>B</sub> [kg/cm <sup>2</sup> ]	215	175
E <sub>B</sub> [%]	600	610
FM [kg/cm <sup>2</sup> ]	4100	2500
IZOD (-30°C) [kg·cm/cm]	NB	NB
硬度 (ショア-D)	45	37
成形性	5	5
グロス [%]	45	47

実施例 8 ~ 10

実施例 2 ~ 4において、エチレン・プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴムの代わりに、メルトフローレート 0.018 / 10 分、JIS A 形スプリング硬さ 50 のステレン-ブタジエンブロック共重合体 (S-EB-S) の水素添加物を 20 重量部用いた以外は、実施例 2 ~ 4 と同様にした。

結果を表 4 に示す。

表 4

得られた熱可塑性 エラストマーの物性	実施例 8	実施例 9	実施例 10
MFR [g/10分]	6.7	7.5	3.5
M <sub>100</sub> [kg/cm <sup>3</sup> ]	1.20	1.23	1.10
T <sub>B</sub> [kg/cm <sup>2</sup> ]	210	215	170
E <sub>B</sub> [%]	540	600	605
FM [kg/cm <sup>2</sup> ]	3500	3600	2000
IZOD (-30°C) [kg·cm/cm]	NB	NB	NB
硬度 (ショア-D)	45	47	43
成形性	5	5	5
グロス [%]	45	50	47

特許出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**